

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11012465  
PUBLICATION DATE : 19-01-99

APPLICATION DATE : 26-06-97  
APPLICATION NUMBER : 09170183

APPLICANT : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>;

INVENTOR : YAMADA NORIYOSHI;

INT.CL. : C08L 79/08 C08J 5/18 C08K 3/36 C08K 7/16 G02B 1/04 G02B 5/30

TITLE : POLYAMIC ACID SOLUTION, POLYIMIDE FILM, AND METHOD FOR CONTROLLING PROPERTIES OF POLYIMIDE FILM

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyamic acid soln. which is useful for producing a polyimide film of which the refractive index or thermal expansion coefficient can be controlled without detriment to the light transmittance and which exhibits a remarkably decreased birefringence by using a polyamic acid and fine silicon dioxide particles having specified particle sizes as the main ingredients and by adjusting the content of the particles.

SOLUTION: Fine silicone dioxide particles having particle sizes of 0.5-50 nm, pref. 5-50 nm, and a polyamic acid, pref. a fluorinated polyamic acid [e.g. one prep'd. by reacting 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride with 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl], are used as the main ingredients. The amt. of the silicone dioxide particles incorporated into a polyimide film is required to be 50 wt.% or lower in terms of mechanical strengths and to be 1 wt.% or higher in terms of controlling the properties.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-12465

(43)公開日 平成11年(1999)1月19日

(51)Int.Cl.<sup>a</sup>

C 0 8 L 79/08

識別記号

F I

C 0 8 L 79/08

A

C 0 8 J 5/18  
C 0 8 K 3/36  
7/16

CFG

C 0 8 J 5/18  
C 0 8 K 3/36  
7/16

CFG

B

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-170183

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(22)出願日

平成9年(1997)6月26日

(72)発明者 佐々木 重邦

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 松浦 徹

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 小勝負 信建

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 谷 義一 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアミド酸溶液、ポリイミドフィルムおよびポリイミドフィルムの特性制御方法

(57)【要約】

【課題】 光学用材料に要求される光透過性、屈折率制御性、熱膨張率制御性および低複屈折性を有するポリイミドフィルムの提供。

【解決手段】 二酸化ケイ素微粒子とポリイミドを主成分とする二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムにおいて、二酸化ケイ素微粒子の粒径が0.5~50nmであることを特徴とする二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 二酸化ケイ素微粒子とポリアミド酸を主成分とする二酸化ケイ素微粒子含有ポリアミド酸溶液において、二酸化ケイ素微粒子の粒径が0.5～50nmであることを特徴とする二酸化ケイ素微粒子含有ポリアミド酸溶液。

【請求項2】 ポリアミド酸溶液がフッ素化ポリアミド酸溶液であることを特徴とする請求項1に記載の二酸化ケイ素微粒子含有ポリアミド酸溶液。

【請求項3】 二酸化ケイ素微粒子とポリイミドを主成分とする二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムにおいて、二酸化ケイ素微粒子の粒径が0.5～50nmであることを特徴とする二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルム。

【請求項4】 ポリイミドがフッ素化ポリイミドであることを特徴とする請求項3に記載の二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルム。

【請求項5】 ポリイミドフィルム中に粒径が0.5～50nmである二酸化ケイ素微粒子を配合し、その配合量を調整して屈折率を制御することを特徴とするポリイミドフィルムの屈折率制御方法。

【請求項6】 ポリイミドフィルム中に粒径が0.5～50nmである二酸化ケイ素微粒子を配合し、その配合量を調整して熱膨張率を制御することを特徴とするポリイミドフィルムの熱膨張率制御方法。

【請求項7】 ポリイミドフィルム中に粒径が0.5～50nmである二酸化ケイ素微粒子を配合して複屈折を低減することを特徴とするポリイミドフィルムの複屈折低減方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポリイミド材料に関し、特に光学用途に使用できるポリイミド材料およびその特性制御に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリイミドは耐熱性に優れた高分子材料でLSIなどの層間絶縁膜、フルキシブルプリント基板などの電子材料として用いられている。電子材料にとって半導体プロセスに適合できるか、ハンダ工程に耐えうるかは重要なポイントであり、従って耐熱性は不可欠な特性である。電子材料への適用は、耐熱性に優れているポリイミドの性能が如何なく発揮される適用先であると言える。

【0003】ところで光通信システムの進展に伴い、光学材料においても電子材料と同様な要求が頭在化している。例えば光部品構成に必須な光導波路の作製には、半導体プロセスとの適合性が要求されるし、また光配線と電気配線が同じ基板上に作製されるため光導波路にはハンダ耐熱性も要求される。これまでの高分子光学材料としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボ

ネート、ポリスチレンなどがあるが、ハンダ工程に耐える耐熱性は有していない。その点ポリイミドは耐熱性に優れているため、光学材料としても期待できる。

【0004】ポリイミドを光学材料として使用する場合ポリイミドには様々な性能が要求されるが、特に光透過性、屈折率制御性、熱膨張率制御性、低複屈折性は光学材料として極めて重要な特性である。光透過性はポリイミドを光伝搬媒体として使用する場合は特に重要である。屈折率制御性は、光の結合、閉じ込め等に重要である。また熱膨張率制御性は、基板との熱膨張率の相違により発生する応力による問題、例えば基板のそり、接着信頼性などを解決するために重要である。さらに低複屈折性は光学部品の偏波依存性を起こさないために重要である。

【0005】一般にポリイミドは、ポリイミド特有の褐色を呈し、光透過性に劣っている。これまで光学用途に使用されていない最も大きな理由は光透過性に劣るということにある。ポリイミドの光透過性の向上については最近幾つかの報告がされはじめており、例えばSAMPE JOURNAL JULY/AUGUST 1985の28頁には光透過性に優れたポリイミドの例が報告されている。また本発明者らは特開平3-72528号で光透過性に優れたフッ素化ポリイミドを明らかにしている。屈折率制御性については本発明者らは特開平4-8734号では2種類のフッ素化ポリイミドを共重合し、フッ素含量を調整することにより実現している。また特開平6-51146号ではフッ素化ポリイミドに電子線を照射し、その照射量を制御することにより屈折率を制御できることを明らかにしている。熱膨張率制御については、松浦らは1993年に発行されたMacromoleculesの26巻419頁～423頁に熱膨張率の小さなポリイミドと熱膨張率の大きなポリイミドを共重合することにより実現できることを報告している。低複屈折性については、小勝負らは第44回高分子学会年次大会の予稿集44巻316頁に複屈折が比較的小さいポリイミドを明らかにしている。このようにポリイミドを光学材料として使用する場合に要求される光透過性、屈折率制御性、熱膨張率制御性、低複屈折性を幾つかの方法で実現している。

【0006】しかしながらこれまでの方法は、ポリイミド自体の化学構造を変えたり、共重合を行ったり、また電子線を照射するなど特定のポリイミドにしか適用できないとか複雑な工程が必要などの問題点もある。現用のポリイミドを用いて簡易な方法でこれらの性能を付加できれば、光学用途への適用範囲も飛躍的に拡大されるものと期待される。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、光学用ポリイミドに要求される光透過性、屈折率制御性、熱膨張率制御性、低複屈折性を簡易な方法でポリイミドに付与させる方法とそのための材料を提供することを目的とす

る。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の目的を達成するため、鋭意検討を行った結果ポリイミドに粒径を制御した二酸化ケイ素の微粒子を配合することにより透明性を損なわず屈折率制御、熱膨張率制御また複屈折の低減ができるを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち本発明の第1の発明は、二酸化ケイ素微粒子含有ポリアミド酸溶液であって、二酸化ケイ素微粒子とポリアミド酸を主成分とする二酸化ケイ素微粒子含有ポリアイミド酸溶液において二酸化ケイ素微粒子の粒径が0.5～50nmであることを特徴とする。

【0010】本発明の第2の発明は、請求項1に記載の二酸化ケイ素微粒子含有ポリアミド酸溶液であって、ポリアミド酸溶液がフッ素化ポリアミド酸溶液であることを特徴とする。

【0011】本発明の第3の発明は、二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムであって、二酸化ケイ素微粒子とポリイミドを主成分とする二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムにおいて、二酸化ケイ素微粒子の粒径が0.5～50nmであることを特徴とする。

【0012】本発明の第4の発明は、請求項3に記載の二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムであって、ポリイミドがフッ素化ポリイミドであることを特徴とする。

【0013】本発明の第5の発明は、ポリイミドフィルムの屈折率制御方法であって、ポリイミドフィルム中に粒径が0.5～50nmである二酸化ケイ素微粒子を配合し、その配合量を調整して屈折率を制御することを特徴とする。

【0014】本発明の第6の発明は、ポリイミドフィルムの熱膨張率制御方法であって、ポリイミドフィルム中に粒径が0.5～50nmである二酸化ケイ素微粒子を配合し、その配合量を調整して熱膨張率を制御することを特徴とする。

【0015】本発明の第7の発明は、ポリイミドフィルムの複屈折低減方法であって、ポリイミドフィルム中に粒径が0.5～50nmである二酸化ケイ素微粒子を配合して複屈折を低減することを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてその実施の形態について詳説する。

【0017】本発明で使用するポリアミド酸、ポリイミドとしては、例えば以下に示すテトラカルボン酸またはその誘導体とジアミンから製造されるポリアミド酸、ポリイミドが挙げられる。なおこれらのポリアミド酸、ポリイミドの共重合体、混合物も使用できる。

【0018】テトラカルボン酸ならびにその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物等としては次の

ようなものが挙げられる。ここではテトラカルボン酸としての例を挙げる。

【0019】(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、ジ(ヘプタフルオロエチルピロメリット酸、ビス[3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピロメリット酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、2,3',3,4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,3,6,7-テトラカルボキシナフタレン、1,4,5,7-テトラカルボキシナフタレン、1,4,5,6-テトラカルボキシナフタレン、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルメタン、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルスルホン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシビフェニル、2,2',5,5'-テトラキス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシビフェニル、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、ビス[(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ]ベンゼン、ビス[(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ](トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼン、3,4,9,10-テトラカルボキシペリレン、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、ブタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ]ビフェニル、ビス[(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ]ビシ(トリフルオロメチル)ビフェニル、ビス[(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ]ジフェニルエーテル、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)テトラメチルジシロキサン、ジフルオロピロメリット酸、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、1,4-ビス(3,4-ビスカルボキシトリフルオロフ

エノキシ)オクタフルオロビフェニルなどである。

【0020】これらのテトラカルボン酸類の中でも、フッ素置換基を有する2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、ジフルオロピロメリット酸等が好ましく、さらに好ましくは2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンおよび1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンである。

【0021】ジアミンとしては、例えば次のものが挙げられる。m-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノキシレン、2, 4-ジアミノデュレン、4-(1H, 1H, 11H-エイコサフルオロウンデカノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H-パーフルオロ-1-ブタノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H-パーフルオロ-1-ヘptaノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H-パーフルオロ-1-オクタノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-ペンタフルオロフェノキシ-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(4-フルオロフェノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-ヘキサノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-ドデカノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノベンゾトリフルオライド、ビス(トルフルオロメチル)フェニレンジアミン、ジアミノテトラ(トリフルオロメチル)ベンゼン、ジアミノ(ペンタフルオロエチル)ベンゼン、2, 5-ジアミノ(パーフルオロヘキシル)ベンゼン、2, 5-ジアミノ(パーフルオロブチル)ベンゼン、ベンジジン、2, 2'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 2'-ジメトキシベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、3, 3'-ジアセチルベンジジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス(トリフルオロメトキシ)-4, 4'-ジアミノビフェニル、オクタフルオロベンジジン、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ビス(トリフルオロメトキシ)-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(p-アミノフェニル)プロパン

ン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 2-ビス(アミノ)エタン、2, 2-ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(アミノ)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(アミノ)オクタフルオロブタン、1, 5-ビス(アミノ)デカフルオロベンタン、1, 7-ビス(アミノ)テトラデカフルオロヘptaン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラキス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノ-4-テルフェニル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-p-テルフェニル、1, 4-ビス(p-アミノフェニル)ベンゼン、p-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼン、4, 4'-ジアミノ-p-クオーターフェニル、4, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(2-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジメチルフェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[(トリフルオロメチル)アミノフェノキシ]ビフェニル、ビス[(トリフルオロメチル)アミノフェノキシ]フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ジアミノアントラキノン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、ビス[(2-(アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)

ル) スルフィド、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、ビス(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、1, 3-ジアミノテトラフルオロベンゼン、1, 4-ジアミノテトラフルオロベンゼン、4, 4'-ビス(テトラフルオロアミノフェノキシ)オクタフルオロビフェニル等がある。

【0022】これらのジアミン類の中でも、フッ素置換基を有する2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル、2, 2'-ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ジアミノテトラフルオロベンゼン、2, 2'-ビス(トリフルオロメトキシ)-4, 4'-ジアミノビフェニル、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル等が好ましく、さらに好ましくは2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルおよび、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテルである。

【0023】上記のようなテトラカルボン酸およびジアミンから得られるポリアミド酸およびポリイミドの中では、フッ素置換基を有するテトラカルボン酸およびフッ素置換基を有するジアミンから得られるもの、すなわち繰り返し構造単位中に含フッ素置換基が入ったいわゆるフッ素化ポリアミド酸、フッ素化ポリイミドが耐湿性の観点から好適である。また光透過性の観点からも好適であるが、特に波長1.0~1.7μmの光通信波長領域の透過性の観点から好適である。

【0024】本発明に使用する二酸化ケイ素微粒子は、光の散乱を防ぎ高い光透過性を持たせるため粒径が小さいほうが好ましい。0.5~50nmの範囲、特に微粒子の分散性を考慮して実用的には5~50nmの範囲が好適と考える。ここでの粒径は一般に粒子の粒径を推定する方法と知られているBET法を用いて定めた粒径を意味する。

【0025】二酸化ケイ素微粒子のポリアミド酸溶液やポリイミド溶液の配合方法としては、二酸化ケイ素微粒子をポリアミド酸やポリイミドを溶解する溶媒に分散させた溶液をポリアミド酸溶液やポリイミド溶液に配合する方法が使用できる。この例としては日産化学工業株式会社製のオルガノシリカゾルなどが使用できる。また二酸化ケイ素微粒子を直接ポリアミド酸溶液やポリイミド溶液にボールミルなどを使用して配合する方法も使用できる。

【0026】二酸化ケイ素微粒子の配合量は狙いとする屈折率や熱膨張率の値によって自由に変化させて良い。ポリイミドフィルムの機械的強度を考えた場合上限は50wt%程度で、特性制御の観点からは最低1wt%は必要と考える。

【0027】このようにして調整した二酸化ケイ素微粒子配合ポリアミド酸溶液やポリイミド溶液からフィルムを作製するには、通常のポリイミドフィルム作製方法と同様で良い。例えば次の方法で作製できる。シリコンなどの基板上にポリアミド酸溶液またはポリイミド溶液をスピンドルコート法、ディップ法等により、均一な厚さに塗布する。その後溶媒の揮発のため加熱する。ポリアミド酸溶液を用いる場合はイミド化に必要な加熱をさらに行う。

【0028】二酸化ケイ素微粒子配合ポリイミドフィルムの屈折率を制御するためには、二酸化ケイ素微粒子の配合量を調整すればよく、また熱膨張率を制御するためには、同様に二酸化ケイ素微粒子の配合量を調整すればよい。

【0029】

【実施例】以下いくつかの実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0030】実施例1

三角フラスコに2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(以下FDAと略記する)88.8g(0.2mol)と2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(以下TFDBと略記する)64.0g(0.2mol)およびN, N-ジメチルアセトアミド(以下DMAcと略記する)1000gを加えた。この混合物を窒素雰囲気下、室温で3日間攪拌し、濃度約15wt%のポリアミド酸溶液(以下FDA/TFDBポリアミド酸溶液と略記する)を得た。

【0031】容量100mlのガラス製容器に、得られたFDA/TFDBポリアミド酸溶液8.52gと、粒径10~20nmの二酸化ケイ素微粒子をDMAcに20wt%分散させた二酸化ケイ素微粒子分散溶液(オルガノシリカゾルDMAc-ST、日産化学工業株式会社製)1.53gを入れ、室温で24時間攪拌し、無色透明な二酸化ケイ素微粒子含有ポリアミド酸溶液を得た。

【0032】次にこの二酸化ケイ素微粒子含有ポリアミド酸溶液を酸化膜が付いたシリコン基板に滴下し、スピンドルコート法で均一な厚さの膜とした。続いてこれをオープン中で70°Cで2時間、160°Cで1時間、250°Cで30分、350°Cで1時間加熱し、イミド化を行い、厚さ約1.3μmの二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムは二酸化ケイ素微粒子を20wt%含有している。

【0033】得られた二酸化ケイ素微粒子20wt%含有ポリイミドフィルムの光透過率、屈折率、熱膨張率の測定結果を表1に示す。

【0034】実施例2

二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムの二酸化ケ

イ素微粒子含有量を10wt.%となるように二酸化ケイ素微粒子含有ポリアミド酸溶液を作製し、実施例1と同様にして二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムを得た。

【0035】得られた二酸化ケイ素微粒子10wt%含有ポリイミドフィルムの光透過率、屈折率、熱膨張率の測定結果を表1に示す。

### 【0036】実施例3

二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムの二酸化ケイ素微粒子含有量を5wt%となるように二酸化ケイ素微粒子含有ポリアミド酸溶液を作製し、実施例1と同様にして二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムを得た。

【0037】得られた二酸化ケイ素微粒子5wt%含有  
ポリイミドフィルムの光透過率、屈折率、熱膨張率の測  
定結果を表1に示す。

### 【0038】実施例4～6

二酸化ケイ素微粒子の粒径を30~40nmとし、この配合量を20wt%（実施例4）、10wt%（実施例5）および5wt%（実施例6）とした以外は、実施例1と同様にして二酸化ケイ素微粒子含有ポリイミドフィルムを得た。

## 【0039】得られた二酸化ケイ素含有ポリイミドフィルム

|      | 粒径<br>mm | 配合量<br>wt% | 屈折率T E | 屈折率T M | 粒屈折    | 光透過率<br>% | 熱膨張率<br>ppm |
|------|----------|------------|--------|--------|--------|-----------|-------------|
| 実施例1 | 10~20    | 20         | 1.5053 | 1.4997 | 0.0056 | 90        | 54          |
| 実施例2 | 10~20    | 10         | 1.5141 | 1.5089 | 0.0072 | 90        | 55          |
| 実施例3 | 10~20    | 6          | 1.5171 | 1.5093 | 0.0076 | 90        | 56          |
| 実施例4 | 30~40    | 20         | 1.5051 | 1.4995 | 0.0065 | 90        | 53          |
| 実施例5 | 30~40    | 10         | 1.5139 | 1.5087 | 0.0072 | 90        | 53          |
| 実施例6 | 30~40    | 5          | 1.5168 | 1.5090 | 0.0078 | 90        | 55          |
| 比較例1 | —        | 0          | 1.5208 | 1.5127 | 0.0081 | 90        | 70          |
| 比較例2 | 70~100   | 20         | 測定できず  | 測定できず  | 測定できず  | 78        | 未測定         |
| 比較例3 | 500      | 20         | 測定できず  | 測定できず  | 測定できず  | 0         | 未測定         |

【0046】なお粒径はB e t法を用いて定めた値である。配合量はポリイミドフィルム中の微粒子の重量%である。屈折率はプリズムカップラー法で測定した波長1320 nmでの値である。なお屈折率TEとは入射する偏波の電界ベクトルが基板表面に平行な方向の屈折率であり、屈折率TMとは偏波面がこれに垂直な方向の屈折率である。複屈折は屈折率TEと屈折率TMの差である。光透過率は分光光度計を用いて測定した波長500 nmでの値である。また熱膨張率は熱機械分析装置を使用して測定し、50°C～300°Cの平均熱膨張率で表した。

【0047】表1から次のことが明らかである。

ルムの光透過率、屈折率、熱膨張率の測定結果を表1に示す。

【0040】比較例1

実施例1で作製した6FDA/TFDAポリアミド酸溶液から二酸化ケイ素微粒子を含まないポリイミドフィルムを得た。

【0041】得られたポリイミドフィルムの光透過率、屈折率、熱膨張率の測定結果を表1に示す。

### 【0042】比較例2

実施例1において粒径が70～100nmの二酸化ケイ素微粒子を用いて、実施例1と同様にして二酸化ケイ素微粒子20wt%含有ポリイミドフィルムを得た。

【0043】得られたポリイミドフィルムの光透過率、屈折率の測定結果を表1に示す。

### 【0044】比較例3

実施例1において粒径が500nmの二酸化ケイ素微粒子を用いて、実施例1と同様にして二酸化ケイ素微粒子20wt%含有ポリイミドフィルムを得た。このフィルムは光をほとんど透過せず、屈折率の測定はできなかつた。

(0045)

【表1】

【0048】(1) 二酸化ケイ素微粒子の粒径が15~20nmのものを配合したポリイミドフィルムは光透過性が二酸化ケイ素微粒子を未配合のものと同じ光透過率を示すのに対し、粒径が70nm以上のものを配合したポリイミドフィルムの光透過性は顕著に悪い。

【0049】(2) 粒径が1.5~20 nmの二酸化ケイ素微粒子の配合量を変化させることによりポリイミドフィルムの光透過性を損なわずに屈折率を制御できる。

【0050】(3) 粒径が15~20nmの二酸化ケイ素微粒子の配合量を変化させることによりポリイミドフィルムの光透過性を損なわずに複屈折を低減できる。

【0051】(4) 粒径が15~20nmの二酸化ケイ

素微粒子の配合量を変化させることによりポリイミドフィルムの光透過性を損なわずに熱膨張率を制御できる。

【0052】

【発明の効果】以上述べてきたように本発明の二酸化ケイ素微粒子含有ポリアミド酸溶液を用いて作製したポリイミドフィルムは、二酸化ケイ素微粒子の含有量を調整することにより光透過性を損なわずに屈折率や熱膨張率

を制御することが可能である。また複屈折の低減効果も顕著である。

【0053】本発明のポリイミドフィルムを光導波路などの光部品として用いる場合には、これらの特徴を利用することにより、これらの光部品の屈折率や熱膨張率を制御できることは勿論、これらを簡易に作製できる等の利点がある。

---

フロントページの続き

(51) Int.C1.6

識別記号

F I

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

5/30

5/30

(72) 発明者 丸野 透

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72) 発明者 山田 典義

東京都武蔵野市御殿山一丁目1番3号 エ  
ヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジ株  
式会社内